

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 09-274920

(43) Date of publication of application : 21.10.1997

(51) Int.CI. H01M 4/62

(21) Application number : 08-084357

(71) Applicant : SONY CORP

(22) Date of filing : 05.04.1996

(72) Inventor : NAKAJIMA NAOYUKI

KOMARU TOKUO

NAGAMINE MASAYUKI

ONO TAKASHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high performance battery with high reliability and high productivity by using electrodes improving the binding capacity between a coated film including active material powder and binder, and a collector, for suppressing the drop of active material powder.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte battery in which at least either positive electrode 2 or negative electrode 1 is formed of coated film including active material powder and binder (active material coating) on the surface of collectors 10, 11, the binder is PVDF(poly vinylidene fluoride) with mean molecular weight Mn of more than 1.0×10^5 , or the binder is a PVDF with apparent viscosity of 150mPa/s when 10weight% of PVDF is solved in N- methyl-2-pyrolidone(NMP) 90weight%.

(51)Int.Cl.*

H 0 1 M 4/62

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/62

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平8-84357

(22)出願日

平成8年(1996)4月5日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 中島 尚幸

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1
株式会社ソニー・エナジー・テック内

(72)発明者 小丸 篤雄

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1
株式会社ソニー・エナジー・テック内

(72)発明者 永峰 政幸

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1
株式会社ソニー・エナジー・テック内

(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

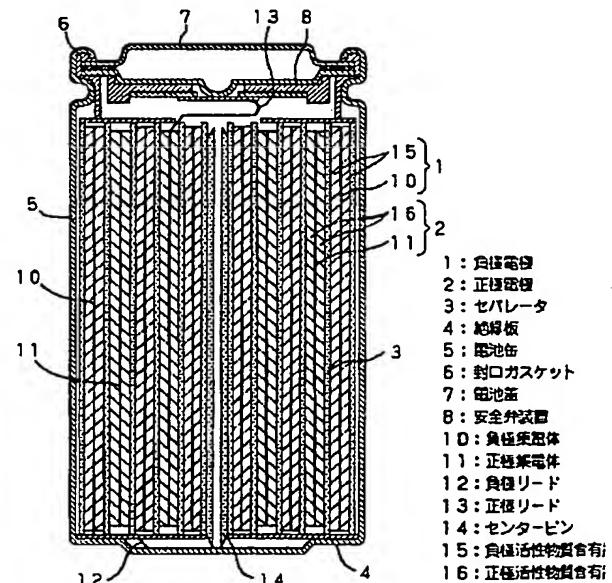
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液電池

(57)【要約】

【課題】 活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜と集電体との結着力を向上させ、活物質粉体の脱落が抑制された電極を用いることにより、高性能でありながら、信頼性、生産性の高い非水電解液電池を提供する。

【解決手段】 正極電極2と負極電極1の少なくともいずれかが、集電体10、11の表面に活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜(活物質含有塗膜)15、16が形成されてなる非水電解液電池において、結着剤が、数平均分子量Mnが 1.0×10^5 以上のPVDFよりなるものである。または、結着剤が、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)90重量%に対して10重量%溶解させたときの見かけ粘度が $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上となるPVDFよりなるものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極電極と負極電極の少なくともいずれかが、集電体の表面に活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜が形成されてなる非水電解液電池において、前記結着剤が、数平均分子量Mnが 1.0×10^5 以上のポリフッ化ビニリデンよりなることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 前記数平均分子量Mnが 1.8×10^5 以上であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】 正極電極と負極電極の少なくともいずれかが、集電体の表面に活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜が形成されてなる非水電解液電池において、前記結着剤が、N-メチル-2-ピロリドン90重量%に対して10重量%溶解させたときの見かけ粘度が150mPa·s以上となるポリフッ化ビニリデンよりなることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項4】 前記見かけ粘度が600mPa·s以上であることを特徴とする請求項3記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極電極と負極電極の少なくともいずれかが、集電体の表面に活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜が形成されてなるものである非水電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯用電子機器の小型軽量化、高性能化に伴い、使用される電源にも、小型化、高容量化、高エネルギー密度化、高信頼性が求められている。これらの要求を満たす電池として負極にリチウムを用いた非水電解液一次電池や、負極にリチウム金属、またはその合金、または炭素材料などのリチウムを吸収放出可能な材料を用い、正極にもリチウムを脱挿入可能な酸化物、あるいはリチウム含有複合酸化物等を用いた非水電解液二次電池が開発されている。

【0003】 これらの電池においては、水溶液系の電解液に比べ電導度の低い非水電解液を用いるため、高出力化が比較的困難である。このため高出力を得るには、電極を薄型化し電極面積を拡大して単位面積当たりの電流値を低く抑える手法が用いられる。

【0004】 実際の電池においては、薄くシート状に成形された電極を短冊状に切断して用いられる。例えば、円筒型の電池においては、短冊状電極をセパレーターと共に渦巻き状に巻回して用いられる。

【0005】 金属リチウムおよび金属リチウムを合金化したものを活物質として用いる場合は、金属リチウムおよびリチウム合金自身を短冊状に成形し電極とする。粉末状の活物質（以下、活物質粉体と称す。）を用いる場合は、通常、短冊状電極は次のようにして作成される。

水、または有機溶媒中で、活物質粉体と結着剤を混練しスリラー化した後、集電体に塗布して乾燥させ、さらにプレスしてシート状に成形してから、短冊状に切断し電極とする。正極の場合は活物質粉体と結着剤以外に導電剤を添加して用いることが多い。

【0006】 結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ素ゴム等のフッ素樹脂、スチレンブタジエンゴム、スチレンブタジエンラテックス、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の有機重合体が用いられる。

【0007】 その中でもPVDFは、化学的安定性が高く、また、良好なスラリー性状により高い生産性が得られるため、非水電解液電池の結着剤として良く用いられている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、PVDFは比較的結着性が低いため、PVDFを用いた非水電解液電池においては、電極の搬送や、電極巻回時のストレスによって、短冊状電極の切断面あるいは電極表面から活物質粉体が脱落し、正極と負極を隔離しているセパレーターにダメージを与え、これによって、放電不良が発生するという可能性があった。また、非水電解液二次電池においては、充放電に伴う電極の寸法変化等により電極にストレスが加わり、活物質粉体、導電剤、結着剤等からなる塗膜が集電体から剥離し、これがサイクル特性が劣化する原因となっていた。

【0009】 このようにPVDFの結着力が十分でない場合、電池の信頼性、生産性を劣化させることになる。

【0010】 そこで、本発明においては、活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜と集電体との結着力を向上させ、活物質粉体の脱落が抑制された電極を用いることにより、高性能でありながら、信頼性、生産性の高い非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述の目的を達成するものであり、正極電極と負極電極の少なくともいずれかが、集電体の表面に活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜が形成されてなる非水電解液電池において、前記結着剤が、数平均分子量Mnが 1.0×10^5 以上のPVDFよりなるものである。

【0012】 または、正極電極と負極電極の少なくともいずれかが、集電体の表面に活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜が形成されてなる非水電解液電池において、前記結着剤が、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）90重量%に対して10重量%溶解させたときの見かけ粘度が150mPa·s以上となるPVDFよりなるものである。

【0013】 なお、ここで「見かけ粘度」とはJIS-K7117によって規定される見かけ粘度であり、上述したとおり、NMP90重量%に対して10重量%溶解

3

させたときの粘度とする。以下、単に「見かけ粘度」と称す。

【0014】P V D F の数平均分子量 M_n あるいは見かけ粘度が上述した数値に満たない場合には、活物質粉体の脱落が起こってセパレータにダメージを与える。また、非水電解液二次電池の場合、集電体から活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜が剥離してサイクル特性が劣化するといった問題も生じる。

【0015】これに対し、本発明を適用して、数平均分子量 M_n あるいは見かけ粘度が大きいP V D F を用いると、活物質粉体の脱落が抑制され、また、活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜と集電体との剥離が抑制できるようになる。

【0016】これは、以上のような数平均分子量 M_n あるいは見かけ粘度が大きいP V D F は、分子量が大きく、分子鎖が長いため、活物質粉体、集電体との接触状態が良好になり、また、一本の分子鎖でより多くの活物質粉体、集電体を結着することができる等の理由による。

【0017】このようにP V D F の結着力は、数平均分子量 M_n あるいは見かけ粘度に依存して向上するが、数平均分子量 M_n が 1.5×10^5 以上、あるいは、見かけ粘度が $340 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上とされると、活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜と集電体との剥離を抑制する効果が十分となる。さらに、数平均分子量 M_n が 1.8×10^5 以上、あるいは、見かけ粘度が $600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上とされると、P V D F の結着力がほぼ最大に発揮されるようになる。

【0018】なお、P V D F の数平均分子量 M_n 、見かけ粘度には特に上限はないが、これらの値が大きくなりすぎると、即ち、P V D F の分子量が大きくなりすぎると、塗料化が困難となることも考えられる。このため、P V D F の数平均分子量 M_n は 1.0×10^7 以下として好適である。なお、数平均分子量 M_n が 1.0×10^7 程度のP V D F については、粘度が高すぎて測定が不可能である。このため、あえて見かけ粘度の上限を設定するすれば、測定が可能な最大値とすればよい。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した具体的な実施の形態について図面を参照しながら説明する。ここでは、本発明を図1に示されるような円筒型の非水電解液電池に適用した。

【0020】この非水電解液電池は、負極集電体10の両面に負極活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜（以下、負極活物質含有塗膜と称す。）15が形成されてなる負極電極1と、正極集電体11の両面に正極活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜（以下、正極活物質含有塗膜と称す。）16が形成されてなる正極電極2とがセパレータ3を介して重ね合わせられて巻回され、電池缶5内に収納されたものである。

10

20

30

40

50

4

【0021】ここで、この非水電解液電池を一次電池として用いる場合には、正極活物質として、二酸化マンガン、フッ化炭素、Fe S、Fe S₂、Cu O等が使用でき、負極活物質として、リチウム金属や、リチウム金属をAl、Pb、In等と合金化したものが使用できる。

【0022】また、この非水電解液電池を二次電池として用いる場合には、正極活物質として、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な物質が用いられる。例えば、Ti S₂、Mo S₂、V₂ O₅、V₆ O₁₃、Mn O₂、Li Co O₂、Li Ni O₂、Li Ni_x Co_y O₂、Li Mn₂ O₄、Li Mn O₂ 等が挙げられる。粉体状で用いられる正極活物質には、一般的に、集電体との電子電導を確保するため導電剤が添加される。この導電剤としては、特に限定されないが、金属粉、炭素粉等が用いられる。例えば、カーボンブラック等の熱分解炭素、およびその黒鉛化品、人造あるいは天然の鱗片状黒鉛粉、炭素繊維とその黒鉛化品等の炭素粉を用いて好適である。また、これら炭素の混合品も使用可能である。

【0023】この非水電解液電池を二次電池として用いる場合の負極活物質としては、リチウム金属や、リチウム金属とAl、Pb、In等とを合金化したものが用いられる。また、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を負極活物質として用いることにより、さらにサイクル寿命の優れた電池を得ることができる。この負極用炭素材料としては、特に限定されないが、種々の有機化合物の熱分解または焼成炭化により得られるものが使用できる。また、これらの黒鉛化品も用いられる。さらに天然に産出する天然黒鉛も使用できる。

【0024】難黒鉛化性炭素類は、重量あたりの充放電量能力が大きく、サイクル特性に優れる。特に、(002)面の面間隔が 0.370 nm 以上、真密度 1.70 g/cm^3 未満であり、且つ空気気流中における示差熱分析で 700°C 以上に発熱ピークを有しないものが好適である。このような性質を有する材料としては、有機材料を焼成等の手法により炭素化して得られる炭素質材料が挙げられ、炭素化の出発原料としてはフルフリルアルコールあるいはフルフラールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂が好適である。具体的には、フルフラール+フェノール、フルフリルアルコール+ジメチロール尿素、フルフリルアルコール、フルフリルアルコール+ホルムアルデヒド、フルフリルアルコール+フルフラール、フルフラール+ケトン類等よりなる重合体が挙げられる。あるいは、原料として水素/炭素原子比 $0.6 \sim 0.8$ の石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を導入し、いわゆる酸素架橋を施して酸素含有量 $10 \sim 20$ 重量%の前駆体とした後、焼成して得られる炭素質材料も使用できる。さらには、フラン樹脂や石油ピッチ等を炭素化する際、リン化合物あるいはホウ素化合物を添加することにより、リチウムに対するドープ量を大きなものとした炭素質材料も使用可能である。

【0025】黒鉛材料は、真密度が高く、電極充填性が高められるため、高容量の電池を得るのに好ましい。使用可能な黒鉛材料としては、より高い負極合剤充填性を得るために、真比重は2.10 g/cm³以上であることが必要であり、2.18 g/cm³以上であることがより好ましい。このような真比重を得るには、X線回折法で得られる(002)面の面間隔が0.335 nm～0.34 nmであることが必要であり、0.335 nm～0.337 nmであることがより好ましい。C軸方向の結晶子厚みは16.0 nm以上であることが好ましく、24.0 nm以上であることがより好ましい。JIS-K1469によって求められた真比重は0.3 g/cm³以上であることが必要である。さらに、黒鉛材料粒子形状の扁平度を表す平均形状パラメータ(X)は、 $x \leq 1.25$ であることが望ましい。また、レーザー・ラマン分光法は炭素材料の結晶構造の振動に関する情報が高感度に反映される測定法であるが、ラマンスペクトルより求められるG値はミクロな構造欠陥を評価する有効な指標の一つである。G値は炭素材料中の非晶質構造に由来するラマンバンドの面積強度に対する、完全な黒鉛構造に由来するラマンバンドの面積強度の比で表され、G値は2.5以上が好ましい。G値が2.5未満の場合には2.1 g/cm³以上の真比重が得られない場合がある。

【0026】また、上述したような負極活物質粉体が保持される負極集電体10としては、厚さ5～20 μmの銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔等が使用できる。一方、正極集電体11としては、厚さ10～40 μmのアルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等が使用できる。なお、いずれの集電体10、11においても、箔状に限られず、メッシュ状や、エキスパンドメタル等による網状のものも使用可能である。

【0027】さらに、上述したような負極電極1と正極電極との間に介在させるセパレータ3としては、特に限定されないが、織布、不織布、合成樹脂微多孔膜等が挙げられる。薄型で大面積の電極を用いる場合には、合成樹脂微多孔膜、特にポリオレフィン系微多孔膜を用いて好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜が用いられる。

【0028】上述したような負極電極1、セパレータ3、正極電極2とを重ね合わせて巻回されたもの(以下、渦巻状電極体と称す。)が収納される電池缶5としては、例えば、ニッケルメッキを施した鉄よりなる円筒状のケースが使用できる。なお、上述の渦巻状電極体は、センターピン14を中心として巻回されている。

【0029】そして、この渦巻状電極体を電池缶5に収納するに際しては、その上下両面に絶縁板4が配設されると共に、負極集電体10から導出した負極リード12が電池缶5の底部に電気的に接続され、また、正極集電

体11から導出した正極リード13が安全弁装置8を介して電池蓋7に電気的に接続される。

【0030】なお、電池缶5内には、有機溶媒に電解質を溶解させてなる有機電解液が注入されており、電池蓋7は、アスファルトが塗布された絶縁封口ガスケット6を介してかしめられて固定されている。

【0031】ここで、有機電解液に含有される電解質としては、この種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例えば、LiPF₆の他、LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiB(C₆H₅)₄、LiCl、LiSO₃CH₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₃等が挙げられる。有機溶媒としては、特に限定されないが、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランから選ばれる少なくとも1種以上を混合して用いることができる。

【0032】そして、本実施の形態においては、上述したような渦巻状電極体の各極活物質含有塗膜15、16に活物質粉体と共に用いられる接着剤として、数平均分子量M_nが1.0×10⁵以上、あるいは、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)90重量%に対して10重量%溶解させたときの見かけ粘度が150 mPa·s以上となるPVDFを用いている。

【0033】PVDFは一般に、1,1-ジフルオロエチレンを集合開始剤、懸濁剤、または乳化剤等の添加剤と共に適当な反応媒体中で、懸濁重合、または乳化重合して得られる。どちらの製法で得られたものでも化学的安定性が高く、また、良好なスラリー性状により高い生産性が得られるため、接着剤として使用可能である。

【0034】このPVDFの分子量は、種々の重合度調整剤、あるいは連鎖移動剤を使用することによりコントロール可能である。例えば、懸濁重合ではビスアルキル等、乳化重合ではクロロフルオルメタン等を用いることにより重合度を調整し、種々の分子量を有するPVDFを得ることができる。ここでは、このようにして、数平均分子量M_nが1.0×10⁵以上となるように、あるいは、見かけ粘度が150 mPa·s以上となるようにした。これにより、PVDFの接着性を向上させることができる。

【0035】なお、ここで示される数平均分子量M_nはゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定したものである。測定装置としては、東ソー社製、商品名: HLC8020を用い、カラムとしては、商品名: G5000H6、G4008H8、G30008を3本連結したものを用いた。検出には、UV

検出器を用い、溶離液としては、0.01モル/1のLiBr/NMP溶液を用いた。標準試料としては、各種分子量の单分散ポリスチレンを用いた。溶離液にLiBrを添加したのは、電解質の添加によりポリマーとカラムのゲルとの静電的相互作用を打ち消し、正常なクロマトグラムを得るためである。

【0036】本実施の形態においては、使用するPVDFの見かけ粘度についても上述したように規定を設けている。一般に高分子溶液の固有粘度は高分子の分子量の基準として用いられることがあり、見かけ粘度も分子量に相関をもつ値となるからである。分子量が大きいPVDFは溶液粘度が高くなり、スラリー粘度も高くなる。そして、このようにPVDFの見かけ粘度を高くすると結着性が向上する。なお、結着性が向上する理由としては、分子量が大きくなつたこと以外に、スラリー粘度が上昇し活物質粉体とPVDFの分散性が向上することも挙げられる。

【0037】ここで、ここで示される見かけ粘度は、JIS-K7117に従つて測定されるものである。即ち、溶媒のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)90重量%に対して、PVDFを10重量%溶解し、B型粘度計(トキメック社製、商品名: DIGITAL VISCOMETER DV-811)を用い、S法(单一円筒回転粘度計を使用)に従つて測定した。なお、測定温度は23℃とし、スピンドルとしてはSB3を用い、スピンドル回転数は30回/分とした。

【0038】以上、本発明を適用した非水電解液電池の実施の形態について説明したが、本発明が上述した実施の形態に限定されるものではないことは言うまでもなく、偏平角型の非水電解液電池に適用する等、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変形変更が可能である。

【0039】

【実施例】ここで、上述の実施の形態に示されるような非水電解液電池を実際に作製し、特性の評価を行つた。

【0040】実施例1

本実施例においては、結着剤として、数平均分子量Mnが 2.43×10^5 であり、見かけ粘度が1391mPa·sであるPVDFを用いて、非水電解液二次電池を作製した。

【0041】具体的には、先ず、石油ピッチを1200℃で仮焼した後、不活性ガス雰囲気中、3000℃にて熱処理し、その後、粉碎することにより、人造黒鉛材料による負極活物質粉体を得た。この負極活物質粉体について、粉末X線回折測定を行つた結果、(002)面の面間隔は0.337nm、C軸方向の結晶子の厚みは30nmであった。レーザーラマン法によるG値は13.6、ピクノメータ法による真比重は2.20g/cm³であった。また、レーザー回折式粒度分布測定による平均粒径は33μm、JIS-K1469によって求められた容比重は1.18g/cm³、平均形状パラメ

ータは3.6であった。

【0042】統いて、数平均分子量Mnが 2.43×10^5 であり、見かけ粘度が1391mPa·sであるPVDF(これを試料Aとする。)を用意し、負極活物質粉体90重量部と、試料Aよりなる結着剤10重量部とを混合し、NMPに分散させてスラリーを調製した。

【0043】そして、厚さ10μmの帯状の銅箔よりなる負極集電体10の表面に、上述のスラリーを塗布し、乾燥した後、圧縮成形して負極活物質含有塗膜15を形成することによって、負極電極1を作製した。

【0044】また、炭素リチウム0.5モルと炭素コバルト1モルを混合し、900℃の空気中で5時間焼成した後、これを粉碎し、平均粒径が15μmのLiCoO₂粉末を得た。なお、このLiCoO₂粉末についてX線回折測定を行つた結果、JCPDSファイルに登録されたLiCoO₂のピークと良く一致した。統いて、このLiCoO₂粉末95重量%と炭素リチウム粉末5重量%からなる正極活物質粉体91重量%、グラファイト(導電剤)6重量%、試料Aよりなる結着剤3重量%を混合し、NMPに分散させてスラリーを調製した。

【0045】そして、厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体11の表面に、上述のスラリーを塗布し、乾燥した後、圧縮成形して正極活物質含有塗膜16を形成することによって、正極電極2を作製した。

【0046】次に、厚さ25μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ3を用意し、このセパレータ3、正極電極2、セパレータ3、負極電極1の順に積層してから巻回することにより渦巻状電極体を作製した。そして、直径18mm、高さ6.5mmの円筒型の電池缶5内に、この渦巻状電極体を収納し、エチレンカーボネート50体積%、ジエチルカーボネート50体積%の混合溶媒にLiPF₆を1モル/1なる濃度で溶解させた有機電解液を注入して、非水電解液電池を完成了。このようにして作製された非水電解液電池を実施例1のサンプル電池とする。

【0047】実施例2~実施例5

ここでは、負極電極1の負極活物質含有塗膜15に含有される結着剤として、実施例1とは数平均分子量Mnおよび見かけ粘度が異なるPVDFを用いた。

【0048】具体的には、PVDFとして、数平均分子量Mnおよび見かけ粘度が表1に示されるような試料B~使用Eを用意した。なお、表1には、実施例1にて用いた試料Aについての数平均分子量Mnおよび見かけ粘度も併せて示す。

【0049】

【表1】

	数平均分子量Mn	見かけ粘度 (mPa·s)
試料A	2.43×10^4	1391
試料B	1.81×10^4	616
試料C	1.46×10^4	349
試料D	1.23×10^4	216
試料E	1.08×10^4	158
試料F	9.02×10^3	93

【0050】そして、負極電極1の負極活物質含有塗膜15に含有される結着剤として、試料Bを用いた以外は実施例1と同様にして非水電解液電池を作製し、これを実施例2のサンプル電池とした。また、負極活物質含有塗膜15に含有される結着剤として、試料Cを用いた以外は実施例1と同様にして非水電解液電池を作製し、これを実施例3のサンプル電池とした。さらに、負極活物質含有塗膜15に含有される結着剤として、試料Dを用いた以外は実施例1と同様にして非水電解液電池を作製し、これを実施例4のサンプル電池とした。また、負極活物質含有塗膜15に含有される結着剤として、試料Eを用いた以外は実施例1と同様にして非水電解液電池を作製し、これを実施例5のサンプル電池とした。

【0051】比較例1

ここでも、負極電極1の負極活物質含有塗膜15に含有される結着剤として、数平均分子量Mnおよび見かけ粘度が実施例1とは異なるPVDを用いた。

【0052】具体的には、負極活物質含有塗膜15に含有される結着剤として、表1に示される試料Fを用いた以外は実施例1と同様にして非水電解液電池を作製し、これにより比較例1のサンプル電池を得た。

【0053】実施例6～実施例9

ここでは、正極電極2の正極活物質含有塗膜16に含有される結着剤として、実施例1とは数平均分子量Mnおよび見かけ粘度が異なるPVDを用いた。

【0054】具体的には、正極活物質含有塗膜16に含有される結着剤として、表1に示される試料B～試料Eを用いた以外は実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。なお、正極活物質含有塗膜16に含有される結着剤として試料Bを用いたものを実施例6のサンプル電池とし、同じく試料Cを用いたものを実施例7のサンプル電池とし、同じく試料Dを用いたものを実施例8のサンプル電池とし、同じく試料Eを用いたものを実施例9のサンプル電池とした。

【0055】比較例2

ここでも、正極電極2の正極活物質含有塗膜16に含有される結着剤として、数平均分子量Mnおよび見かけ粘度が実施例1とは異なるPVDを用いた。

【0056】具体的には、正極活物質含有塗膜16に含

有される結着剤として、表1に示される試料Fを用いた以外は実施例1と同様にして非水電解液電池を作製し、これにより比較例2のサンプル電池を得た。

【0057】実施例10

本実施例においては、正極電極2の正極活物質含有塗膜16に含有される結着剤として試料Aを用い、非水電解液一次電池を作製した。

【0058】具体的には、先ず、純度96%のFeS₂を用意し、これを目開き44μmのメッシュを通過させ、平均粒径13μmのFeS₂粉末を得た。続いて、このFeS₂粉末91重量部、グラファイト(導電剤)6重量%、試料Aよりなる結着剤3重量%を混合し、NMPに分散させてスラリーを調製した。

【0059】そして、厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体11の表面に、上述のスラリーを塗布し、乾燥した後、圧縮成形して正極活物質含有塗膜16を形成することによって、正極電極2を作製した。

【0060】また、ロール状に巻取られている金属リチウムを切断して負極電極1を作製し、その端部にニッケルよりなる負極リード12を圧着した。

【0061】次に、厚さ25μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ3を用意し、このセパレータ3、正極電極2、セパレータ3、負極電極1の順に積層してから巻回することにより渦巻状電極体を作製した。そして、直径18mm、高さ6.5mmの円筒型の電池缶5内に、この渦巻状電極体を収納し、プロピレンカーボネート50体積%、ジメトキシエタン50体積%の混合溶媒にLiCF₃SO₃を0.7モル/1なる濃度で溶解させた有機電解液を注入して、非水電解液電池を完成した。このようにして作製された非水電解液電池を実施例10のサンプル電池とする。

【0062】実施例11～実施例14

ここでは、正極電極2の正極活物質含有塗膜16に含有される結着剤として、実施例10とは数平均分子量Mnおよび見かけ粘度が異なるPVDを用いた。

【0063】具体的には、正極活物質含有塗膜16に含有される結着剤として、表1に示される試料B～試料Eを用いた以外は実施例10と同様にして非水電解液電池を作製した。なお、正極活物質含有塗膜16に含有される結着剤として試料Bを用いたものを実施例11のサンプル電池とし、同じく試料Cを用いたものを実施例12のサンプル電池とし、同じく試料Dを用いたものを実施例13のサンプル電池とし、同じく試料Eを用いたものを実施例14のサンプル電池とした。

【0064】比較例3

ここでも、正極電極2の正極活物質含有塗膜16に含有される結着剤として、数平均分子量Mnおよび見かけ粘度が実施例10とは異なるPVDを用いた。

【0065】具体的には、正極活物質含有塗膜16に含

11

有される結着剤として、表1に示される試料Fを用いた以外は実施例10と同様にして非水電解液電池を作製し、これにより比較例3のサンプル電池を得た。

【0066】特性の評価

以下、上述のようにして作製されたサンプル電池に対する特性の評価を行う。

【0067】非水電解液二次電池である実施例1～9、比較例1、2のサンプル電池については、負極活物質含有塗膜15と負極集電体10との結着力あるいは正極活物質含有塗膜16と正極集電体11との結着力、サイクル維持率を調べ、非水電解液一次電池である実施例10～14、比較例3のサンプル電池については、正極活物質含有塗膜16と正極集電体11との結着力、良品率を調べた。

【0068】なお、活物質含有塗膜15、16と集電体10、11との結着力は、JIS-K5400-8.5.2に規定される基盤目テープ法による測定結果によって評価した。即ち、先ず、負極電極1あるいは正極電極2の活物質含有塗膜15、16の中央1カ所に、カッターナイフにより、等速にて切り傷1本につき約0.5秒かけて、間隔1mm、格子100個の基盤目状の切り傷を設けた。続いて、JIS-Z1522に規定される幅18mm、粘着力2.94N/10mm以上のセロハン粘着テープを基盤目上に接着部分の長さが約50mmとなるように貼り付けた後、JIS-S6050に規定される消しゴムにて上述の接着部分をこすって、電極1、2の活物質含有塗膜15、16にセロハン粘着テープを完全に付着させた。そして、セロハン粘着テープを*

*付着させてから2分後に、セロハン粘着テープの一端を持ち、これを活物質含有塗膜15、16の塗布面に垂直に保ちながら、このセロハン粘着テープを瞬間に引き剥した。この操作により、活物質含有塗膜15、16が剥離しなかった格子の数を数え、残存した格子の割合を算出した。そして、この測定を5回繰り返し、平均値を求める、この数値を結着力を評価するために用いた。なお、実施例1～5、比較例1のサンプル電池については、負極電極1における負極集電体10と負極活物質含有塗膜15との結着力を求める、実施例6～9、比較例2のサンプル電池、実施例10～14、比較例3のサンプル電池については、正極電極2における正極集電体11と正極活物質含有塗膜16との結着力を求める。

10

【0069】また、サイクル維持率は、上限電圧を4.2V、定電流領域での電流を1Aに設定して、2.5時間充電した後、0.7A定電流で2.5Vまで放電するサイクルを繰り返し、2.75Vまでの放電容量を求め、10サイクル目の容量に対する100サイクル目の容量の割合として算出したものである。

20

【0070】さらに、良品率は、0.7Aの定電流で0.5Vまで放電し、0.9Vまでの放電容量を求め、この放電容量の平均値から5%以上放電容量が低い場合を不良と判定し、不良と判定されなかった割合を算出したものである。

【0071】これら結果を表2～4に示す。

【0072】

【表2】

	負極の結着剤	正極の結着剤	塗膜の結着力(%)	サイクル維持率(%)
実施例1	試料A	試料A	100.0	98.0
実施例2	試料B	試料A	98.2	98.1
実施例3	試料C	試料A	98.6	93.2
実施例4	試料D	試料A	94.5	89.8
実施例5	試料E	試料A	90.3	87.3
比較例1	試料F	試料A	70.1	64.9

【0073】

【表3】

	負極の結着剤	正極の結着剤	塗膜の結着力(%)	サイクル維持率(%)
実施例6	試料A	試料B	96.2	96.8
実施例7	試料A	試料C	92.8	94.2
実施例8	試料A	試料D	90.1	91.8
実施例9	試料A	試料E	86.2	88.3
比較例2	試料A	試料F	74.0	65.2

【0074】

【表4】

	正極の接着剤	塗膜の接着力(%)	良品率(%)
実施例10	試料A	98.0	100.0
実施例11	試料B	96.2	100.0
実施例12	試料C	93.2	100.0
実施例13	試料D	91.5	99.5
実施例14	試料E	88.5	99.1
比較例3	試料F	72.5	94.8

【0075】また、非水電解液二次電池の負極電極1に用いられるPVD Fの数平均分子量Mnと、上述した接着力(基盤目テープ法による格子残存率)およびサイクル維持率との関係を図2に示し、同じくPVD Fの見かけ粘度と接着力およびサイクル維持率との関係を図3に示す。同様に、非水電解液二次電池の正極電極2に用いられるPVD Fの数平均分子量Mnと接着力およびサイクル維持率との関係を図4に示し、同じくPVD Fの見かけ粘度と接着力およびサイクル維持率との関係を図5に示す。さらに、非水電解液一次電池の正極電極2に用いられるPVD Fの数平均分子量Mnと接着力および良品率との関係を図6に示し、同じくPVD Fの見かけ粘度と接着力および良品率との関係を図7に示す。

【0076】表2~4、図2~7より、接着剤として、数平均分子量Mnおよび見かけ粘度が高いPVD Fを用いるほど、各極電極1、2における集電体10、11と活物質含有塗膜15、16との接着力が向上し、サイクル維持率あるいは良品率も向上することがわかる。

【0077】そして、数平均分子量Mnが 1.0×10^5 以上、見かけ粘度が $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上のPVD Fを用いることにより、良好な接着力を得られるようになり、サイクル維持率や良品率も優れたものとなることがわかった。また、数平均分子量Mnが 1.8×10^5 以上、見かけ粘度が $600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上のPVD Fを用いれば、接着力がほぼ最大に発揮されるようなることもわかった。

【0078】

【発明の効果】以上の説明からも明らかのように、本発明を適用すると、活物質粉体と接着剤とを含有する塗膜と集電体との接着力を向上させることができ、活物質粉体の脱落も抑制できる。このため、高性能でありながら、信頼性、生産性の高い非水電解液電池を提供するこ

とが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】非水電解液電池の一構成例を示す模式的断面図である。

【図2】非水電解液二次電池の負極電極に用いられるPVD Fの数平均分子量Mnと、基盤目テープ法による格子残存率およびサイクル維持率との関係を示す特性図である。

【図3】非水電解液二次電池の負極電極に用いられるPVD Fの見かけ粘度と、基盤目テープ法による格子残存率およびサイクル維持率との関係を示す特性図である。

【図4】非水電解液二次電池の正極電極に用いられるPVD Fの数平均分子量Mnと、基盤目テープ法による格子残存率およびサイクル維持率との関係を示す特性図である。

【図5】非水電解液二次電池の正極電極に用いられるPVD Fの見かけ粘度と、基盤目テープ法による格子残存率およびサイクル維持率との関係を示す特性図である。

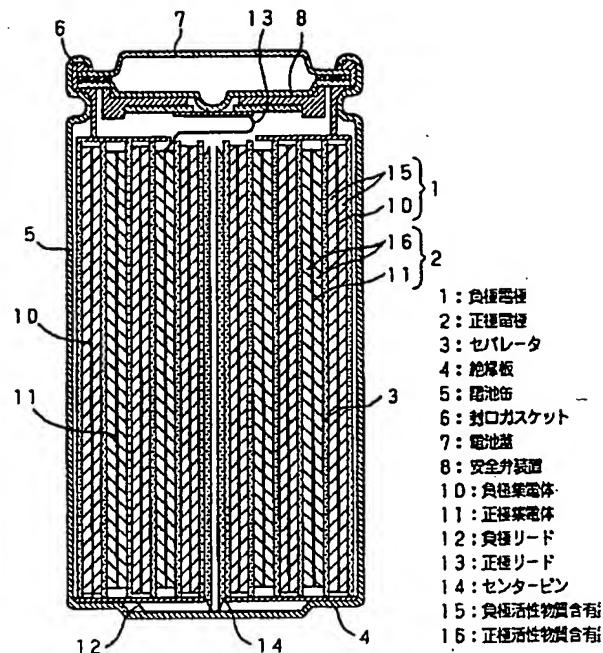
【図6】非水電解液一次電池の正極電極に用いられるPVD Fの数平均分子量Mnと、基盤目テープ法による格子残存率およびサイクル維持率との関係を示す特性図である。

【図7】非水電解液一次電池の正極電極に用いられるPVD Fの見かけ粘度と、基盤目テープ法による格子残存率およびサイクル維持率との関係を示す特性図である。

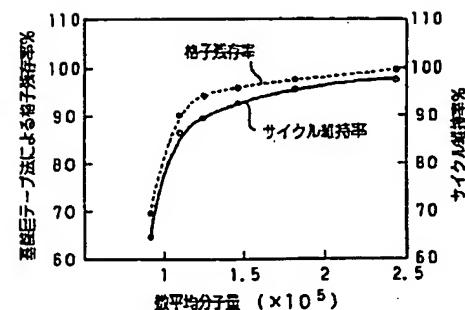
【符号の説明】

1 負極電極、 2 正極電極、 3 セパレータ、
 4 絶縁板、 5 電池缶、 6 封口ガスケット、
 7 電池蓋、 8 安全弁装置、 10 負極集電体、
 11 正極集電体、 12 負極リード、 13 正極リード、 14 センターピン、 15 負極活物質含有塗膜、 16 正極活物質含有塗膜

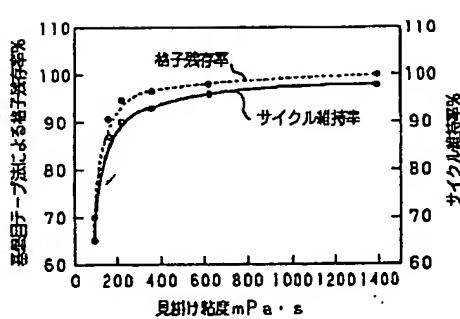
【図1】



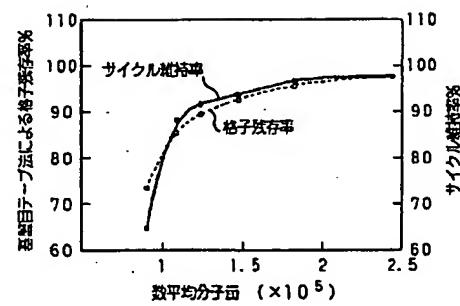
【図2】



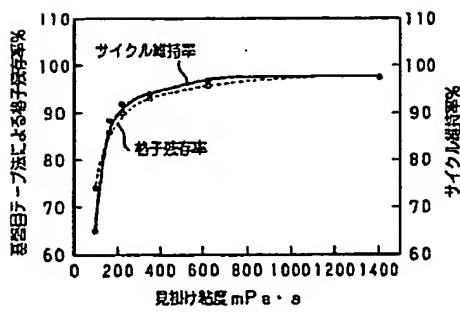
【図3】



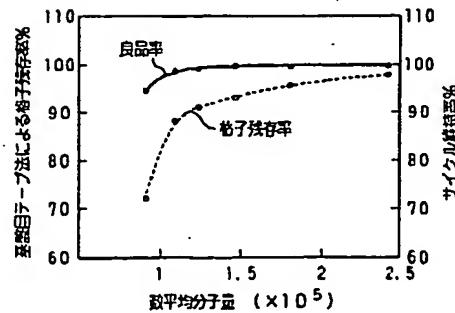
【図4】



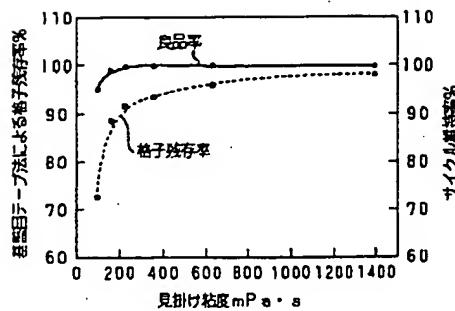
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 小野 高志
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1
株式会社ソニー・エナジー・テック内